

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-233191

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 J 53/00		9651-4C		
A 2 3 L 1/29				
	1/30	B		
A 6 1 K 7/00		F		
	7/50			

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-46341

(22) 出願日 平成6年(1994)2月21日

(71) 出願人 000113470

ポーラ化成工業株式会社
静岡県静岡市弥生町6番48号

(72) 発明者 西村 桂一

神奈川県横浜市柏尾町560番地 ポーラ化
成工業株式会社戸塚研究所内

(72) 発明者 北田 好男

神奈川県横浜市柏尾町560番地 ポーラ化
成工業株式会社戸塚研究所内

(72) 発明者 宮瀬 敏男

静岡県静岡市中田4丁目5-29番地

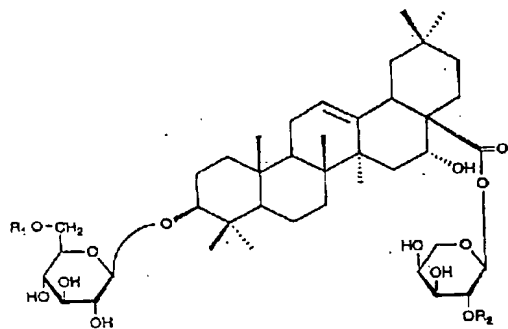
(54) 【発明の名称】 新規サポニン及びそれを含有する組成物

(57) 【要約】

【構成】 一般式化1に表されるサポニン及びこれを含有する皮膚外用剤、浴用剤、飲食物。

【化1】

流量改善効果に優れる。



(但し、R₁はアラビノース残基又はキシロース残基を表し、R₂は水素原子、ラム
ノース残基、キシロシルラムノース残基、4-(3-アセチルキシロシル)ラム
ノース残基又は3-グリコシル-4-キシロシルラムノース残基を表す。)

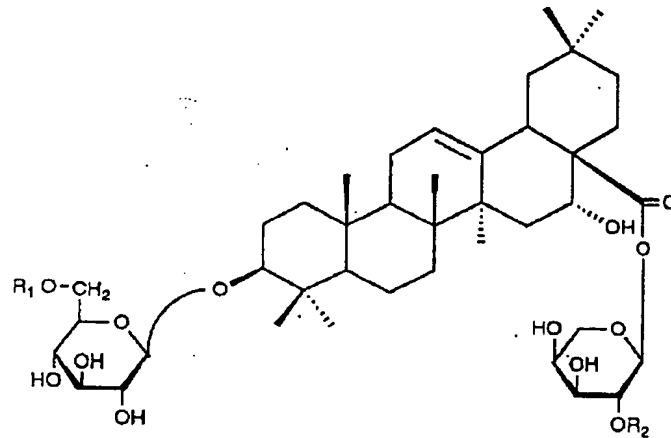
【効果】 本発明の新規サポニンは血流量改善効果を有する。これを配合した皮膚外用剤、浴用剤、飲食物は血

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式1に示すサポニン。

*【化1】

*



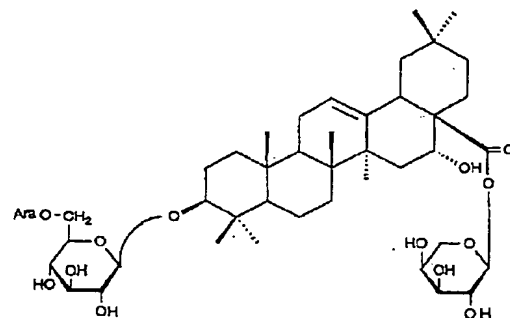
(但し、 R_1 はアラビノース残基又はキシロース残基を表し、 R_2 は水素原子、ラムノース残基、キシロシルラムノース残基、4-(3-アセチルキシロシル)ラムノース残基又は3-グリコシル-4-キシロシルラムノース残基を表す。)

【請求項2】 構造式2～化9に表され、3-O-(α -L-アラビノピラノシル-(1→6)- β -D-グルコピラノシル)エチノシステック酸28-O- α -L-アラビノピラノシルエステル(化2)、3-O-(α -L-アラビノピラノシル-(1→6)- β -D-グルコピラノシル)エチノシステック酸28-O-(α -L-ラムノピラノシル-(1→2)- α -L-アラビノピラノシル)エステル(化3)、3-O-(β -D-キシロピラノシル-(1→6)- β -D-グルコピラノシル)エチノシステック酸28-O-(α -L-ラムノピラノシル-(1→2)- α -L-アラビノピラノシル)エステル(化4)、3-O-(α -L-アラビノピラノシル-(1→6)- β -D-グルコピラノシル)エチノシステック酸28-O-(β -D-キシロピラノシル-(1→4)- α -L-ラムノピラノシル-(1→2)- α -L-アラビノピラノシル)エステル(化5)、3-O-(α -L-アラビノピラノシル-(1→6)- β -D-グルコピラノシル)エチノシステック酸28-O-(β -D-3-O-アセチルキシロピラノシル-(1→4)- α -L-ラムノピラノシル-(1→2)- α -L-アラビノピラノシル)エステル(化6)、3-O-(α -L-アラビノピラノシル-(1→6)- β -D-グルコピラノシル)エチノシステック酸28-O-(β -D-4-O-アセチルキシロピラノシル-(1→4)- α -L-ラムノピラノシル-(1→2)- α -L-アラビノピラノシル)エステル(化

30

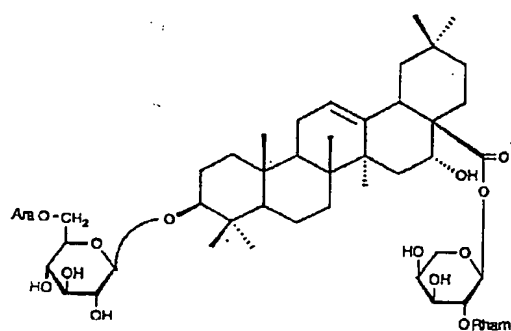
7)、3-O-(α -L-アラビノピラノシル-(1→6)- β -D-グルコピラノシル)エチノシステック酸28-O-(β -D-グルコピラノシル-(1→3)-(β -D-キシロピラノシル-(1→4))- α -L-ラムノピラノシル-(1→2)- α -L-アラビノピラノシル)エステル(化8)、3-O-(β -D-キシロピラノシル-(1→6)- β -D-グルコピラノシル)エチノシステック酸28-O-(β -D-キシロピラノシル-(1→4)- α -L-ラムノピラノシル-(1→2)- α -L-アラビノピラノシル)エステル(化9)から選ばれる請求項1記載のサポニン。
【化2】

40



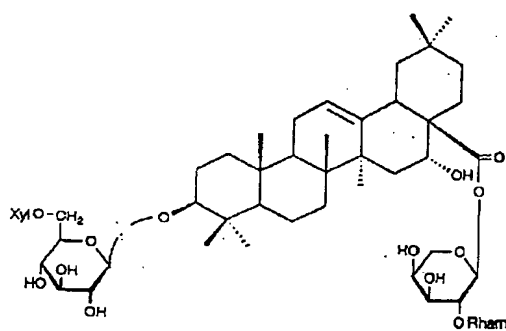
(但しAraはアラビノース残基を表す)

【化3】



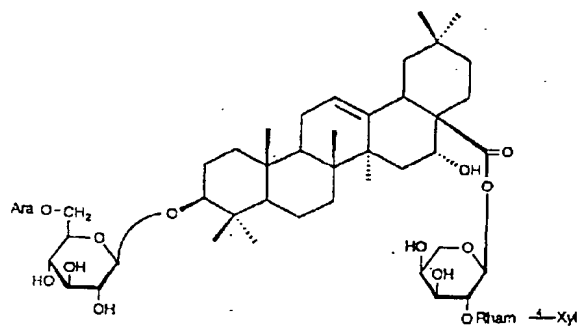
(但し、Araはアラビノース残基を、Rhamはラムノース残基を表す)

【化4】



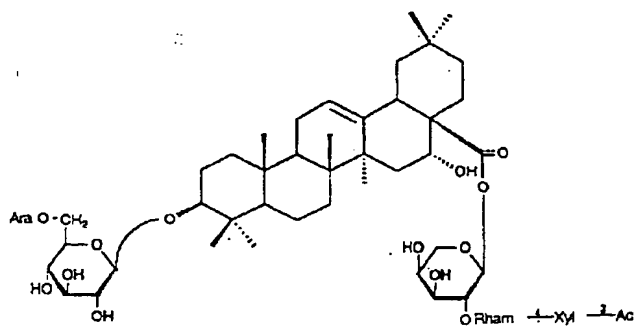
(但しXylはキシロース残基を、Rhamはラムノース残基を表す)

【化5】



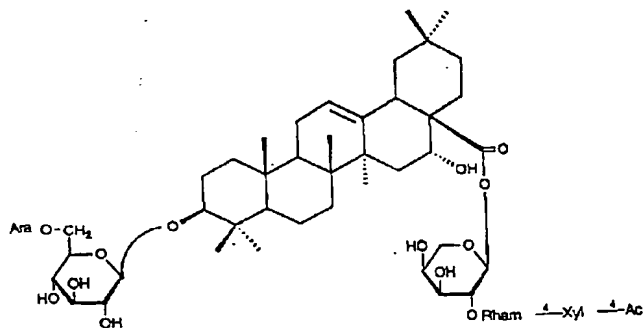
(但し、Araはアラビノース残基を、Rham-Xylはキシロシルラムノース残基を表す。)

【化6】



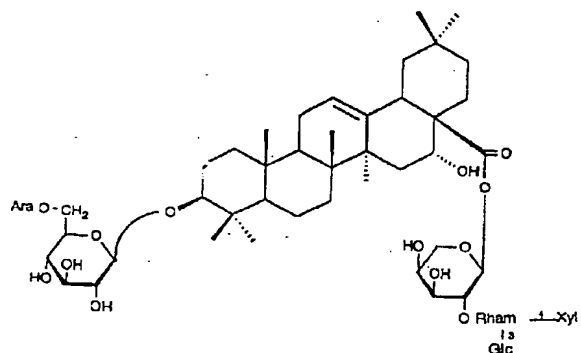
(但し、Araはアラビノース残基を、Rham-Xyl-Acはアセチルキシロシルラムノース残基を表す。)

【化7】



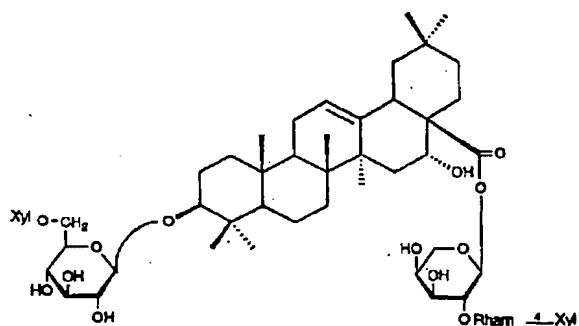
(但し、Araはアラビノース残基を、Rham-Xyl-Acはアセチルキシロシルラムノース残基を表す。)

【化8】



(但し、Araはアラビノース残基を、Rham-Xylはキシロシル (グリコシル) ラムノース残基を表す。)

【化9】



(但し、Xylはキシロース残基を、Rham-Xylはキシロシルラムノース残基を表す)

【請求項3】 請求項1又は2記載のサポニンを含む皮膚外用剤。

【請求項4】 請求項1又は2記載のサポニンの含有量が0.1～10重量%である請求項3記載の皮膚外用剤。

【請求項5】 請求項1又は2記載のサポニンを含む浴用剤。

【請求項6】 請求項1又は2記載のサポニンの含有量が0.1～10重量%である請求項5記載の浴用剤。

【請求項7】 請求項1又は2記載のサポニンを含む食物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規サポニン、それを含む皮膚外用剤、及びそれを含む浴用剤に関する。

【0002】

【従来の技術】皮膚外用剤において、或いは浴用剤に於いて、更には健康のための飲食物に於いて血流量を改善することは重要な要素である。例えば、顔面或いは全身の皮膚表面に投与する皮膚外用剤に於いて、血流量を改善する成分を配合することは、皮膚状態の改善につながる場合が多く、美しい肌を作り出す1つの要因であると言われている。又、頭皮に於いて血流量を改善することは、発毛を促進し薄毛の改善につながると言われている。更に、浴用剤に於いては、代謝を改善せしめ疲労回復等の入浴による効果を高めると言われている。又、健康の為の飲食物に於いては冷え性の改善や血管系の障害の予防・改善が期待できると言われている。

【0003】この様な状況を反映して、各種の血流量の改善を促す物質が探索、開発されてきた。中でも、安全性、安定性、溶解性等の面からサポニン類は注目を集め、ニンジンサポニン、セネガサポニン等が開発されてきた。

【0004】又、血流量改善に関わる要素は多種に渡っており、様々な血流量改善のメカニズムに対応するため、新規の血流量改善物質の更なる開発が求められている。

【0005】一方、シソ科植物であるイヌゴマは血栓抑制作用を有する物質、抗酸化作用を有する物質、皮膚表面の状態を改善を促す物質等を含んだ薬用植物であることが知られているが、血流量を改善する物質を含むことも、新規サポニンを含んでいることは知られていなかった。

【0006】

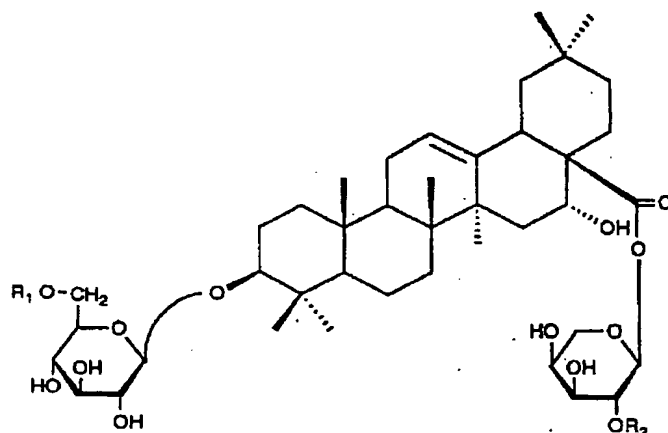
【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる状況を鑑みて為されたものであり、血流量改善作用を有する新規サポニンを提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】この様な視点に立って本発明者らは、各種薬効を有するシソ科植物のイヌゴマにこの様な、血流量改善作用を有する新規サポニンが存在するのではないかと考え、血流量改善作用を指標にイヌゴマの抽出物の各種分画をスクリーニングし、精製単離の作業を繰り返し、化10に示す一般式を有する新規サポニン類を見いだした。

【0008】

【化10】



(但し、 R_1 はアラビノース残基又はキシロース残基を表し、 R_2 は水素原子、ラムノース残基、キシロシルラムノース残基、4-(3-アセチルキシロシル)ラムノース残基又は3-グリコシル-4-キシロシルラムノース残基を表す。)

【0009】一般式10に表されるサポニン類を具体例で示すならば、次の化11～化18の構造式で示される、3-O-(α -L-アラビノピラノシル-(1→6)- β -D-グルコピラノシル)エチノシステック酸28-O-(α -L-アラビノピラノシル)エステル(化11、化合物1)、3-O-(α -L-アラビノピラノシル-(1→6)- β -D-グルコピラノシル)エチノシステック酸28-O-(α -L-ラムノピラノシル-(1→2)- α -L-アラビノピラノシル)エステル(化12、化合物2)、3-O-(β -D-キシロピラノシル-(1→6)- β -D-グルコピラノシル)エチノシステック酸28-O-(α -L-ラムノピラノシル-(1→2)- α -L-アラビノピラノシル)エステル(化13、化合物3)、3-O-(α -L-アラビノピラノシル-(1→6)- β -D-グルコピラノシル)エチノシステック酸28-O-(β -D-キシロピラノシル-(1→4)- α -L-ラムノピラノシル-(1→2)- α -L-アラビノピラノシル)エステル(化14、化合物4)、3-O-(α -L-アラビノピラノシル-(1→6)- β -D-グルコピラノシル)エチノシステック酸28-O-(β -D-3-O-アセチルキシロピラノシル-(1→4)- α -L-ラムノピラノシル-(1→2)- α -L-アラビノピラノシル)エステル(化15、化合物5)、3-O-(α -L-アラビノピラノシル-(1→6)- β -D-グルコピラノシル)エチノシステック酸28-O-(β -D-4-O-アセチルキシロピラノシル-(1→4)- α -L-ラムノ

ピラノシル-(1→2)- α -L-アラビノピラノシル)エステル(化16、化合物6)、3-O-(α -L-アラビノピラノシル-(1→6)- β -D-グルコピラノシル)エチノシステック酸28-O-(β -D-グルコピラノシル-(1→3)-(β -D-キシロピラノシル-(1→4))- α -L-ラムノピラノシル-(1→2)- α -L-アラビノピラノシル)エステル(化17、化合物7)、3-O-(β -D-キシロピラノシル-(1→6)- β -D-グルコピラノシル)エチノシステック酸28-O-(β -D-キシロピラノシル-(1→4)- α -L-ラムノピラノシル-(1→2)- α -L-アラビノピラノシル)エステル(化18、化合物8)が挙げられる。これらのサポニン類は何れも新規化合物であり、血流量の改善作用を有している。

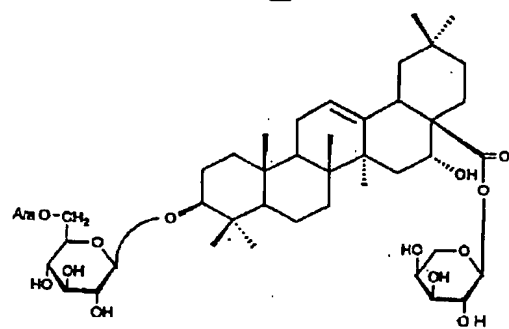
【0010】

40 【化11】

(7)

11

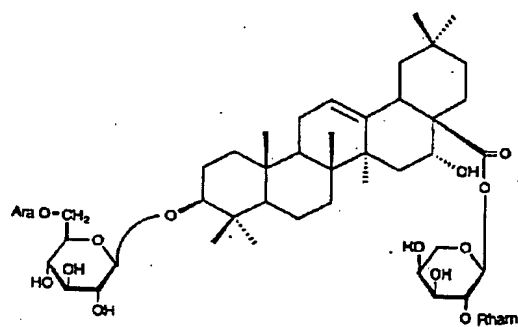
*【0011】
【化12】



10

(但しAraはアラビノース残基を表す)

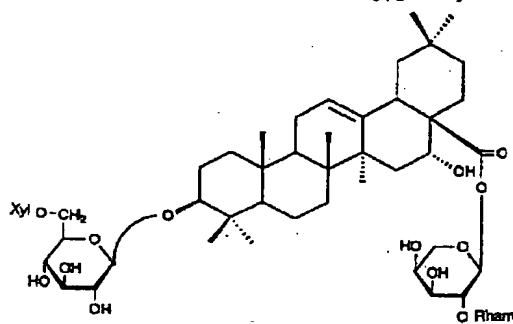
*



(但し、Araはアラビノース残基を、Rhamはラムノース残基を表す)

【0012】

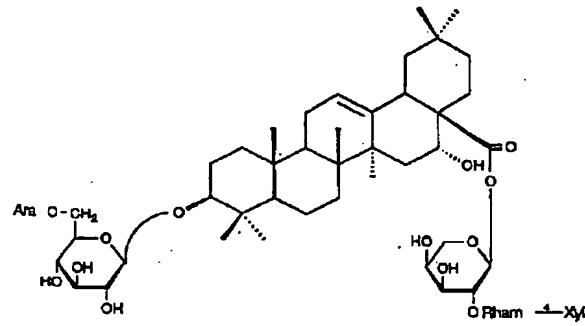
※ ※【化13】



(但しXylはキシロース残基を、Rhamはラムノース残基を表す)

【0013】

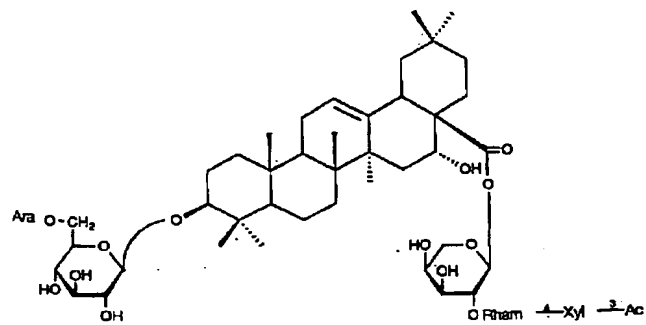
40 【化14】



(但し、Araはアラビノース残基を、Rham-Xylはキシロシルラムノース残基を表す。)

【0014】

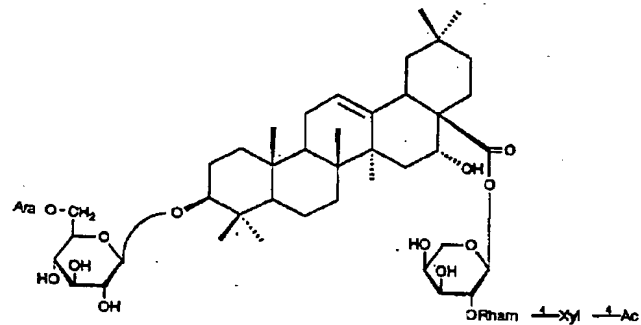
※ ※ 【化15】



(但し、Araはアラビノース残基を、Rham-Xyl-Acはアセチルキシロシルラムノース残基を表す。)

【0015】

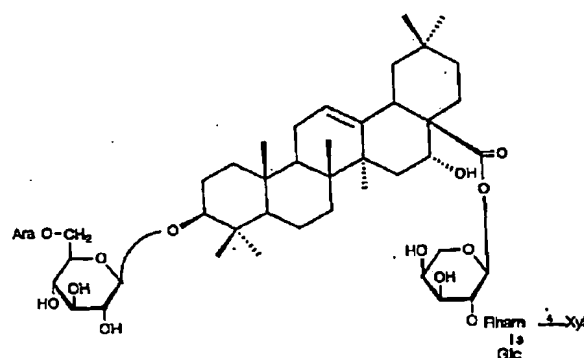
※ ※ 【化16】



(但し、Araはアラビノース残基を、Rham-Xyl-Acはアセチルキシロシルラムノース残基を表す。)

【0016】

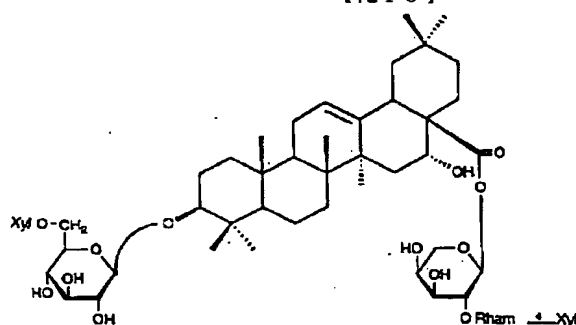
【化17】



(但し、Araはアラビノース残基を、Rham-Xylはキシロシル（グリコシル）ラムノース残基を表す。）

【0017】

* * 【化18】



(但し、Xylはキシロース残基を、Rham-Xylはキシロシルラムノース残基を表す)

【0018】これら新規サポニンを含む植物であるイヌゴマ (*S. riederi* CHAMISSO) はシソ科の植物であり、日本各地のいたる所で見いだすことが出来、この植物のすべての部位にこれらのサポニンが存在している。

【0019】イヌゴマよりこれらのサポニンを単離する方法であるが、イヌゴマの全草又は一部を約10~100倍量の極性溶媒を加え、室温で数日又は沸点付近の温度で数時間浸漬し、濾過等により不溶物を除去した後減圧濃縮などで溶媒を除去した後、イオンカラムクロマトグラフィーやシリカゲルカラムクロマトグラフィー又はODSカラムでの高速分取クロマトグラフィー等の通常の精製手段で精製すれば容易に単離する事ができる。この時、イヌゴマは予め乾燥させたり細断したり前処置をしても良い。また、抽出に用いる極性溶媒としては、特に限定はしないが、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトニトリル等のニトリル類等が好適に例示

30 でき、更にこれらは1種単独に用いても、2種以上を混合して用いても良い。

【0020】斯くして得られたサポニンは、通常の方法により、種々の任意成分とともに各種の組成物に剤形化できる。例えば、炭化水素、動植物油、高級脂肪酸、長鎖長のエステル類、高級アルコール類、高級脂肪酸とグリセリンのエステル類等の油脂類、ノニオン性、アニオン性、カチオン性又は両性界面活性剤、増粘剤、保湿剤、アルコール類、抗酸化剤、防腐剤、紫外線吸収剤等の化粧品用の任意成分とともに乳液、クリーム、化粧水、ヘアローション、ヘアトニック等の皮膚外用剤、或いは、発泡剤や賦形剤、香料等とともに浴用剤に、更には水飴、ゼラチン等の矯味剤や賦形剤、矯臭剤とともに飲食物に容易に剤形化できる。この時本発明のサポニンは唯一種を用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。更にニンジンサポニン等の他の血流を改善するサポニンやジンゲロールやトウガラシチンキ等の血流を改善する成分と併用しても良い。

【0021】皮膚外用剤、浴用剤又は飲食物に於ける、本発明のサポニンの好適な配合量は0.01~10重量%である。これは、0.01%未満では有効な作用が期

17

待できず、10重量%を超えても効果が頭打ちであり、不経済であるからである。0.1~10重量%ではより効果が明かであるので、更に好適である。

【0022】

【実施例】以下に実施例を挙げて更に詳しく本発明について説明するが、本発明がこれら実施例に限定を受けないことは、言うまでもない。

【0023】実施例1

製造例

イヌゴマの生の全草2Kgを細断し、2回の温湯抽出を行い抽出液を得た。即ち、10倍量の水を加え3時間煮沸し濾過した。同じイヌゴマについてこの作業を2回繰り返した。得られた抽出液をダイヤイオンHP-20(三菱化成(株)製)に通し、水5lで一回洗った後、60%メタノール水溶液5l、メタノール5lを順次流した。このうち、メタノール溶出液を減圧濃縮し、ODSカラムを装着した分取高速クロマトグラフィーデルタプレップ3000(日本ミリポア(株)製)で精製し(溶出溶媒25%→35%アセトニトリル水溶液)化合物1を19mg、化合物2を38mg、化合物3を8mg、化合物4を72mg、化合物5を7mg、化合物6を32mg、化合物7を20mg、化合物8を13mg得た。

【0024】(化合物1)

分子式: $C_{18}H_{24}O_{17}$

性状: アモルファスの粉体

$[\alpha]_D^{25}$: -8.1° ($c=0.74$ 、メタノール)

元素分析: 実測値 C: 58.02 H: 8.60 (計算値(3/2結晶水含有) C: 57.97 H: 8.46)

質量分析値: $[M+Na]^+$ 921

^{13}C -NMR(ピリジン D_6): 糖鎖部分; 表1記載

アグリコン部分: 15.8, 17.1, 17.6, 18.6, 23.9, 24.9, 26.8, 27.3, 28.3, 31.0, 32.1, 33.3, 33.5, 36.0, 36.2, 37.1, 38.9, 39.6, 40.1, 41.3, 42.1, 47.2, 49.5, 56.0, 74.1, 89.1, 122.9, 144.4, 176.2

1H -NMR(ピリジン D_6): 表2記載

【0025】(化合物2)

分子式: $C_{12}H_{14}O_{11}$

性状: アモルファスの粉体

$[\alpha]_D^{25}$: -38.2° ($c=1.40$ 、メタノール)

元素分析: 実測値 C: 58.28 H: 8.49 (計算値(1結晶水含有) C: 58.25 H: 8.18)

質量分析値: $[M+Na]^+$ 1068

^{13}C -NMR(ピリジン D_6): 糖鎖部分; 表1記載

アグリコン部分: 15.8, 17.1, 17.6, 18.6, 23.9, 24.9, 26.8, 27.3, 28.3, 31.0, 32.1, 33.3, 33.5, 36.0, 36.2, 37.1, 38.9, 39.6, 40.1, 41.3, 42.1, 47.2, 49.5, 56.0, 74.1, 89.1, 122.9, 144.4, 176.2

18

8, 27.3, 28.3, 31.0, 32.1, 33.3, 33.5, 36.0, 36.2, 37.1, 38.9, 39.6, 40.1, 41.3, 42.1, 47.2, 49.5, 56.0, 74.1, 89.1, 122.9, 144.4, 176.2

1H -NMR(ピリジン D_6): 表2記載

【0026】(化合物3)

分子式: $C_{12}H_{14}O_{11}$

性状: アモルファスの粉体

$[\alpha]_D^{25}$: -15.6° ($c=0.48$ 、メタノール)

元素分析: 実測値 C: 55.86 H: 8.04 (計算値(3結晶水含有) C: 55.90 H: 8.11)

質量分析値: $[M+Na]^+$ 1068

^{13}C -NMR(ピリジン D_6): 糖鎖部分; 表1記載

アグリコン部分: 15.8, 17.1, 17.6, 18.6, 23.9, 24.9, 26.8, 27.3, 28.3, 31.0, 32.1, 33.3, 33.5, 36.0, 36.2, 37.1, 38.9, 39.6, 40.1, 41.3, 42.1, 47.2, 49.5, 56.0, 74.1, 89.1, 122.9, 144.4, 176.2

1H -NMR(ピリジン D_6): 表2記載

【0027】(化合物4)

分子式: $C_{17}H_{22}O_{15}$

性状: アモルファスの粉体

$[\alpha]_D^{25}$: -41.3° ($c=1.50$ 、メタノール)

元素分析: 実測値 C: 56.67 H: 8.14 (計算値(3/2結晶水含有) C: 56.84 H: 7.94)

質量分析値: $[M+Na]^+$ 1199

^{13}C -NMR(ピリジン D_6): 糖鎖部分; 表1記載

アグリコン部分: 15.8, 17.1, 17.6, 18.6, 23.9, 24.9, 26.8, 27.3, 28.3, 31.0, 32.1, 33.3, 33.5, 36.0, 36.2, 37.1, 38.9, 39.6, 40.1, 41.3, 42.1, 47.2, 49.5, 56.0, 74.1, 89.1, 122.9, 144.4, 176.2

1H -NMR(ピリジン D_6): 表2記載

【0028】(化合物5)

分子式: $C_{11}H_{14}O_{10}$

性状: アモルファスの粉体

$[\alpha]_D^{25}$: -60.0° ($c=0.70$ 、メタノール)

元素分析: 実測値 C: 52.85 H: 7.65 (計算値(13/2結晶水含有) C: 53.02 H: 8.07)

質量分析値: $[M+Na]^+$ 1242

^{13}C -NMR(ピリジン D_6): 糖鎖部分; 表1記載

アグリコン部分: 15.8, 17.1, 17.6, 18.6, 23.9, 24.9, 26.8, 27.3, 28.3, 31.0, 32.1, 33.3, 33.5, 36.0, 36.2, 37.1, 38.9, 39.6, 40.1, 41.3, 42.1, 47.2, 49.5, 56.0, 74.1, 89.1, 122.9, 144.4, 176.2

19

1H-NMR (ピリジンD₆): 表3記載

【0029】(化合物6)

分子式: C₁₁H₉O₁₀

性状: アモルファスの粉体

26

[α]_D: -46.3° (c=1.23, メタノール)

元素分析: 実測値 C: 54.61 H: 8.23 (計算値(4結晶水含有) C: 54.87 H: 8.43)

質量分析値: [M+Na]⁺ 1242¹³C-NMR (ピリジンD₆): 糖鎖部分: 表1記載

アグリコン部分: 15.8, 17.1, 17.6, 18.6, 23.9, 24.9, 26.8, 27.3, 28.3, 31.0, 32.1, 33.3, 33.5, 36.0, 36.2, 37.1, 38.9, 39.6, 40.1, 41.3, 42.1, 47.2, 49.5, 56.0, 74.1, 89.1, 122.9, 144.4, 176.2

1H-NMR (ピリジンD₆): 表3記載

【0030】(化合物7)

分子式: C₁₁H₁₀O₁₀

性状: アモルファスの粉体

26

[α]_D: -58.3° (c=1.60, メタノール)

元素分析: 実測値 C: 52.99 H: 7.95 (計算値(5結晶水含有) C: 52.93 H: 7.90) *

20

* 質量分析値: [M+Na]⁺ 1362¹³C-NMR (ピリジンD₆): 糖鎖部分: 表1記載

アグリコン部分: 15.8, 17.1, 17.6, 18.6, 23.9, 24.9, 26.8, 27.3, 28.3, 31.0, 32.1, 33.3, 33.5, 36.0, 36.2, 37.1, 38.9, 39.6, 40.1, 41.3, 42.1, 47.2, 49.5, 56.0, 74.1, 89.1, 122.9, 144.4, 176.2

1H-NMR (ピリジンD₆): 表3記載

【0031】(化合物8)

分子式: C₁₁H₉O₁₀

10 性状: アモルファスの粉体

26

[α]_D: -33.2° (c=0.98, メタノール)

元素分析: 実測値 C: 56.32 H: 8.06 (計算値(2結晶水含有) C: 56.42 H: 7.97)

質量分析値: [M+Na]⁺ 1199¹³C-NMR (ピリジンD₆): 糖鎖部分: 表1記載

アグリコン部分: 15.8, 17.1, 17.6, 18.6, 23.9, 24.9, 26.8, 27.3, 28.3, 31.0, 32.1, 33.3, 33.5, 36.0, 36.2, 37.1, 38.9, 39.6, 40.1, 41.3, 42.1, 47.2, 49.5, 56.0, 74.1, 89.1, 122.9, 144.4, 176.2

1H-NMR (ピリジンD₆): 表3記載

【0031】

【表1】

Carbon No.	化合物1	化合物2	化合物3	化合物4	化合物5	化合物6	化合物7	化合物8
Sugar moiety at C-3								
Glucose								
1	107.0	107.8	107.0	107.0	107.0	107.0	106.9	107.0
2	75.7	75.7	75.7	75.7	75.4	75.7	75.7	75.7
3	78.7	78.7	78.7	78.7	78.7	78.7	78.7	78.7
4	72.1	72.1	72.4	72.1	72.1	72.1	72.1	71.9
5	76.7	76.7	76.9	76.7	76.7	76.7	76.7	76.9
6	70.0	70.0	70.1	70.0	70.0	70.0	70.0	70.3
Arabinose								
1	105.3	105.3		105.3	105.3	105.3	105.3	
2	72.3	72.3		72.3	72.3	72.3	72.3	
3	74.2	74.3		74.3	74.3	74.3	74.3	
4	69.0	69.0		69.0	69.0	69.0	69.0	
5	66.3	66.3		66.3	66.3	66.3	66.3	
Xylose								
1			105.0					105.0
2			73.4					73.1
3			78.2					78.1
4			71.2					71.2
5			67.1					67.1
Sugar moiety at C-10								
Arabinose								
1	93.9	93.0	93.0	93.1	93.7	93.7	93.7	93.7
2	71.4	75.4	74.9	75.1	75.0	75.0	75.5	74.9
3	73.7	70.5	70.5	70.5	70.7	70.4	69.8	70.3
4	67.6	66.1	66.1	66.3	66.5	66.3	66.1	66.2
5	65.7	63.0	63.0	63.3	63.6	63.3	63.2	63.3
Rhamnose								
1		101.5	101.1	101.1	101.1	101.1	101.1	101.1
2		72.4	71.8	72.0	72.0	72.3	71.2	72.0
3		72.6	72.6	72.7	72.6	72.7	62.6	72.7
4		72.9	72.9	62.7	63.0	63.3	70.3	63.7
5		70.1	69.0	69.6	68.1	68.4	68.8	68.6
6		18.4	18.6	18.4	18.4	18.4	18.6	18.4
Xylose								
1				106.9	106.3	106.4	105.3	106.9
2				76.1	73.7	76.0	75.7	76.1
3				78.6	73.3	75.2	75.0	78.6
4				71.1	68.0	72.9	71.3	71.1
5				67.5	67.1	67.5	67.3	67.8
6					21.1	20.9		
Glucose								
1					170.7	170.5		
2							105.1	
3							75.5	
4							70.4	
5							71.7	
6							18.1	
							12.7	

【0032】

【表2】

Section No.	化合物1	化合物2	化合物3	化合物4
Acidic moiety				
1	3.34 (dd, $J=12.5, 4$ Hz)	3.30 (dd, $J=11.5, 4$ Hz)	3.34 (dd, $J=11.5, 4$ Hz)	3.32 (dd, $J=12, 4$ Hz)
5	0.76 (broad, $J=11.5$ Hz)	0.74 (broad, $J=11.5$ Hz)	0.75 (broad, $J=11.5$ Hz)	0.76 (broad, $J=12$ Hz)
13	5.40 (t-like, $J=3$ Hz)	5.37 (t-like, $J=3$ Hz)	5.38 (t)	5.39 (t-like, $J=3$ Hz)
14	5.24 (broad)	5.22 (broad)	5.25 (broad)	5.23 (broad)
18	3.58 (dd, $J=14, 4$ Hz)	3.55 (dd, $J=14, 4.5$ Hz)	3.58 (dd, $J=15, 4$ Hz)	3.56 (broad, $J=14, 4$ Hz)
19a	2.78 (t, $J=14$ Hz)	2.75 (t, $J=13.5$ Hz)	2.76 (t, $J=15$ Hz)	2.77 (t, $J=14$ Hz)
23	1.25 (s)	1.20 (s)	1.22 (s)	1.24 (s)
24	0.90 (s)	0.86 (s)	0.89 (s)	0.88 (s)
25	0.99 (s)	0.94 (s)	0.97 (s)	0.96 (s)
26	1.06 (s)	1.04 (s)	1.06 (s)	1.05 (s)
27	1.79 (s)	1.75 (s)	1.77 (s)	1.77 (s)
29	1.04 (s)	1.01 (s)	1.03 (s)	1.04 (s)
30	1.15 (s)	1.13 (s)	1.16 (s)	1.18 (s)
Sugar moiety at C-3				
Glucose				
1	4.46 (d, $J=6$ Hz)	4.42 (d, $J=6$ Hz)	4.47 (d, $J=6$ Hz)	4.44 (d, $J=6$ Hz)
2	3.98 (t, $J=6$ Hz)	3.94 (t, $J=6$ Hz)	3.97 (t, $J=6.5$ Hz)	3.96 (t, $J=6.5$ Hz)
3	4.18 (s)	4.13 (t, $J=6$ Hz)	4.14 (s)	4.17 (s)
4	4.09 (s)	4.09 (s)	4.09 (s)	4.09 (s)
5	4.00 (s)	4.09 (s)	4.09 (s)	4.09 (s)
6	4.27 (dd, $J=11.5, 5$ Hz)	4.23 (dd, $J=11, 5$ Hz)	4.33 (dd, $J=11, 5$ Hz)	4.25 (dd, $J=11, 5$ Hz)
	4.84 (broad, $J=11.5$ Hz)	4.80 (broad, $J=11$ Hz)	4.83 (broad, $J=11$ Hz)	4.82 (broad, $J=11$ Hz)
Arabinose				
1	4.58 (d, $J=6.5$ Hz)	4.42 (d, $J=6.5$ Hz)		4.44 (d, $J=7$ Hz)
2	4.46 (t, $J=7$ Hz)	4.42 (t, $J=6.5$ Hz)		4.44 (dd, $J=8, 7$ Hz)
3	4.14 (s)	4.14 (s)		4.16 (dd, $J=8, 4.5$ Hz)
4	4.22 (s)	4.28 (s)		4.31 (s)
5	3.77 (d, $J=11$ Hz)	3.73 (d, $J=10$ Hz)		3.76 (dd, $J=11$ Hz)
	4.30 (s)	4.25 (s)		4.29 (s)
Xylose				
1			5.01 (d, $J=7$ Hz)	
2			4.02 (t, $J=7.5$ Hz)	
3			4.12 (s)	
4			4.19 (s)	
5			3.68 (t, $J=11$ Hz)	
			4.32 (s)	
Sugar moiety at C-28				
Arabinose				
1	6.33 (d, $J=6$ Hz)	6.48 (d, $J=3$ Hz)	6.51 (d, $J=1.5$ Hz)	6.44 (d, $J=2.5$ Hz)
2	4.56 (t, $J=6$ Hz)	4.54 (s)	4.57 (s)	4.54 (s)
3	4.38 (dd, $J=6, 3$ Hz)	4.53 (t, $J=3.5$ Hz)	4.56 (s)	4.50 (s)
4	4.49 (s)	4.42 (s)	4.42 (s)	4.38 (s)
5	3.92 (dd, $J=13, 3$ Hz)	3.90 (dd, $J=11, 4.5$ Hz)	3.93 (dd, $J=11, 4$ Hz)	3.95 (dd, $J=11, 3.5$ Hz)
	4.43 (s)	4.48 (s)	4.51 (s)	4.49 (s)
Rhamnose				
1		3.74 (s)	3.78 (s)	3.76 (s)
2		4.54 (s)	4.57 (s)	4.54 (s)
3		4.45 (dd, $J=9.5, 3$ Hz)	4.49 (dd, $J=10, 3$ Hz)	4.54 (dd, $J=9, 3$ Hz)
4		4.21 (t, $J=9.5$ Hz)	4.23 (t, $J=9.5$ Hz)	4.30 (t, $J=9$ Hz)
5		4.41 (s)	4.44 (s)	4.38 (s)
6		1.65 (d, $J=6.5$ Hz)	1.66 (d, $J=6.5$ Hz)	1.73 (d, $J=6$ Hz)
Xylose				
1				5.15 (d, $J=7.5$ Hz)
2				4.00 (t, $J=7.5$ Hz)
3				4.05 (t, $J=8$ Hz)
4				4.12 (s)
5				3.47 (t, $J=10.5$ Hz)
				4.19 (dd, $J=10.5, 3$ Hz)
AC				
Glucose				
1				
2				
3				
4				
5				
6				

【0033】

【表3】

化合物5	化合物6	化合物7	化合物8
3.33 (dd, $J=11.5, 4$ Hz) 0.76 (brd, $J=11.5$ Hz) 5.39 (s) 5.25 (brs) 3.95 (dd, $J=13, 5$ Hz) 2.77 (t, $J=14.5$ Hz) 1.26 (s) 0.90 (s) 1.00 (s) 1.08 (s) 1.77 (s) 1.04 (s) 1.24 (s)	3.32 (dd, $J=11.5, 4$ Hz) 0.77 (d, $J=11.5$ Hz) 5.59 (t-like, $J=3$ Hz) 5.24 (brs) 3.56 (dd, $J=13.5, 4.5$ Hz) 2.78 (t, $J=13.5$ Hz) 1.25 (s) 0.99 (s) 0.99 (s) 1.07 (s) 1.72 (s) 1.04 (s) 1.15 (s)	3.33 (dd, $J=11.5, 4$ Hz) 0.78 (d, $J=12$ Hz) 5.58 (t-like, $J=3$ Hz) 5.22 (brs) 3.46 (dd, $J=14, 4$ Hz) 2.77 (t, $J=13.5$ Hz) 1.25 (s) 0.90 (s) 0.99 (s) 1.07 (s) 1.76 (s) 1.04 (s) 1.16 (s)	3.33 (dd, $J=11.5, 4$ Hz) 0.79 (d, $J=12$ Hz) 5.59 (t-like, $J=4$ Hz) 5.23 (brs) 3.56 (dd, $J=15, 4$ Hz) 2.78 (t, $J=14.5$ Hz) 1.23 (s) 0.97 (s) 0.94 (s) 1.07 (s) 1.77 (s) 1.06 (s) 1.15 (s)
4.05 (s) 3.97 (t, $J=10$ Hz) 4.17 (s) 4.10 (s) 4.50 (s) 4.26 (dd, $J=11.5, 5$ Hz) 4.83 (s)	4.05 (d, $J=7.5$ Hz) 3.76 (t, $J=7.5$ Hz) 4.16 (s) 4.09 (s) 4.99 (s) 4.26 (s) 4.83 (brd, $J=11$ Hz)	4.05 (d, $J=8$ Hz) 3.98 (t, $J=8.5$ Hz) 4.16 (s) 4.19 (s) 4.19 (s) 4.27 (s) 4.81 (brd, $J=10$ Hz)	4.05 (d, $J=8.5$ Hz) 3.97 (t, $J=9$ Hz) 4.18 (s) 4.09 (s) 4.09 (s) 4.33 (dd, $J=11.5, 8.5$ Hz) 4.94 (d, $J=11.5$ Hz)
4.98 (d, $J=7$ Hz) 4.48 (s, $J=7.5$ Hz) 4.17 (s) 4.32 (s) 3.76 (d, $J=11.5$ Hz) 4.30 (s)	4.95 (d, $J=7$ Hz) 4.44 (t, $J=8.5$ Hz) 4.17 (s) 4.31 (s) 3.76 (d, $J=10$ Hz) 4.30 (s)	4.98 (d, $J=6.5$ Hz) 4.45 (s) 4.18 (s) 4.32 (brs) 3.76 (d, $J=11$ Hz) 4.29 (s)	5.00 (d, $J=7$ Hz) 4.01 (t, $J=7$ Hz) 4.14 (s) 4.29 (s) 3.68 (t, $J=11$ Hz) 4.31 (s)
6.39 (d, $J=3.5$ Hz) 4.54 (s) 4.52 (s) 4.33 (s) 3.92 (dd, $J=11.5, 4$ Hz) 4.48 (s)	6.44 (brd, $J=1.5$ Hz) 4.54 (s) 4.50 (s) 4.37 (s) 3.93 (dd, $J=12, 4$ Hz) 4.49 (s)	6.42 (brs) 4.47 (s) 4.47 (s) 4.42 (s) 3.92 (dd, $J=11, 3.5$ Hz) 4.50 (s)	6.44 (d, $J=2.5$ Hz) 4.55 (s) 4.50 (s) 4.39 (s) 3.93 (dd, $J=11.5, 4$ Hz) 4.49 (s)
5.91 (s) 4.54 (s) 4.52 (s) 4.37 (s) 4.47 (s) 1.71 (d, $J=5$ Hz)	5.76 (s) 4.54 (s) 4.37 (s) 4.35 (s) 4.39 (s) 1.70 (d, $J=6$ Hz)	5.62 (brs) 4.88 (s) 4.65 (dd, $J=9, 3.8$ Hz) 4.48 (s) 4.42 (s) 1.73 (d, $J=6$ Hz)	5.76 (s) 4.55 (s) 4.50 (dd, $J=9, 3.5$ Hz) 4.36 (t, $J=9$ Hz) 4.38 (s) 1.74 (d, $J=6$ Hz)
3.29 (d, $J=8.5$ Hz) 4.01 (dd, $J=9.5, 8.5$ Hz) 5.64 (t, $J=9.5$ Hz) 4.15 (s) 3.44 (t, $J=10$ Hz) 4.19 (s) 1.93 (s)	3.19 (d, $J=7$ Hz) 4.01 (t, $J=7.5$ Hz) 4.16 (s) 5.39 (s) 3.32 (t, $J=9.5$ Hz) 4.20 (s) 1.90 (s)	5.42 (d, $J=8$ Hz) 3.99 (s) 4.10 (s) 4.14 (s) 3.44 (t, $J=10$ Hz) 4.18 (s)	5.15 (d, $J=8.5$ Hz) 4.00 (t, $J=8.5$ Hz) 4.05 (t, $J=9$ Hz) 4.12 (s) 3.48 (t, $J=11.5$ Hz) 4.20 (s)
		5.21 (d, $J=8$ Hz) 3.99 (t, $J=8.5$ Hz) 4.13 (s) 4.14 (s) 3.78 (s) 4.21 (dd, $J=12, 5.5$ Hz) 4.39 (dd, $J=12, 2$ Hz)	

【0034】実施例2

安全性試験

ICRマウスを1群5匹を用いて、化合物1～8の安全性を調べた。即ちこれらの化合物の10%生理食塩水溶液を1000mg/Kgの投与量で投与し、投与後14日後に生死を判定した。何れの化合物についても死亡例を認めず、従って本発明の化合物1～8の安全性が高いことが判る。

【0035】実施例3

血流量改善効果

5匹づつ8群のウィスター系ラット（体重200～250g、雄性）をベントバルビタールナトリウムで麻醉後、大腿静脈に薬物投与用カニューレを、椎骨動脈に血流量測定用のプローブをそれぞれ装着した。薬物投与前にそれぞれの血流量を測定し、その後薬物投与用カニューレより化合物1～8を1動物あたり10μg投与し、投与後30分に再び血流量を測定した。薬物投与後の血流量より薬物投与前の血流量を減じ、この値を投与前の血流量で除し100を乗じた数を血流量改善度(%)として評価に用いた。結果を表4に示す。これより、本発明のサボニンである化合物1～8は血流量改善作用に優

30 れることが判る。

【0036】

【表4】

サンプル	血流量増加率(%)
化合物1	13.7
化合物2	14.6
化合物3	12.1
化合物4	13.2
化合物5	11.9
化合物6	12.3
化合物7	14.0
化合物8	11.5

【0037】実施例4

配合例(化粧水)

下記処方に従って化粧水を作成した。即ち、下記処方成分を秤取り80℃で加熱溶解し冷却して化粧水を得た。なお、以下数値は全て重量部を表す。

25

26

プロピレングリコール	8
エタノール	10
メチルバラベン	0.3
ポリオキシエチレン(60)硬化ヒマシ油	0.6
香料	0.1
化合物1	1
水	80

【0038】実施例5

* 下記処方に従って化粧水を作成した。即ち、下記処方成

配合例(化粧水)

* 分を秤取り80℃で加熱溶解し冷却して化粧水を得た。

プロピレングリコール	8
エタノール	10
メチルバラベン	0.3
ポリオキシエチレン(60)硬化ヒマシ油	0.6
香料	0.1
化合物2	0.1
水	80.9

【0039】実施例6

※ 下記処方に従って化粧水を作成した。即ち、下記処方成

配合例(化粧水)

※ 分を秤取り80℃で加熱溶解し冷却して化粧水を得た。

プロピレングリコール	8
エタノール	10
メチルバラベン	0.3
ポリオキシエチレン(60)硬化ヒマシ油	0.6
香料	0.1
化合物3	1
水	80

【0040】実施例7

★ 下記処方に従って化粧水を作成した。即ち、下記処方成

配合例(化粧水)

★ 分を秤取り80℃で加熱溶解し冷却して化粧水を得た。

プロピレングリコール	8
エタノール	10
メチルバラベン	0.3
ポリオキシエチレン(60)硬化ヒマシ油	0.6
香料	0.1
化合物4	0.1
水	80.9

【0041】実施例8

☆ 下記処方に従って化粧水を作成した。即ち、下記処方成

配合例(化粧水)

☆ 分を秤取り80℃で加熱溶解し冷却して化粧水を得た。

プロピレングリコール	8
エタノール	10
メチルバラベン	0.3
ポリオキシエチレン(60)硬化ヒマシ油	0.6
香料	0.1
化合物5	0.1
水	80.9

【0042】実施例9

◆ 下記処方に従って化粧水を作成した。即ち、下記処方成

配合例(化粧水)

◆ 分を秤取り80℃で加熱溶解し冷却して化粧水を得た。

プロピレングリコール	8
エタノール	10
メチルバラベン	0.3
ポリオキシエチレン(60)硬化ヒマシ油	0.6
香料	0.1

化合物 6	0.1
水	80.9
【0043】実施例 10	* 下記処方に従って化粧水を作成した。即ち、下記処方成分を秤取り 80℃で加熱溶解し冷却して化粧水を得た。
配合例 (化粧水)	
プロピレングリコール	8
エタノール	10
メチルパラベン	0.3
ポリオキシエチレン (60) 硬化ヒマシ油	0.6
香料	0.1
化合物 7	1
水	80
【0044】実施例 11	※ 下記処方に従って化粧水を作成した。即ち、下記処方成分を秤取り 80℃で加熱溶解し冷却して化粧水を得た。
配合例 (化粧水)	
プロピレングリコール	8
エタノール	10
メチルパラベン	0.3
ポリオキシエチレン (60) 硬化ヒマシ油	0.6
香料	0.1
化合物 8	0.1
化合物 1	0.1
水	80.8
【0045】実施例 12	★ 下記処方に従って浴用剤を作成した。即ち、下記成分を秤取りニーダーで混練りし浴用剤を得た。
配合例 (浴用剤)	
硫酸ナトリウム	50
炭酸ナトリウム	40
香料	1
プロピレングリコール	8
化合物 1	1
【0046】実施例 13	☆ 下記処方に従って浴用剤を作成した。即ち、下記成分を秤取りニーダーで混練りし浴用剤を得た。
配合例 (浴用剤)	
硫酸ナトリウム	50
炭酸ナトリウム	40
香料	1
プロピレングリコール	8.9
化合物 2	0.1
【0047】実施例 14	◆ 下記処方に従って浴用剤を作成した。即ち、下記成分を秤取りニーダーで混練りし浴用剤を得た。
配合例 (浴用剤)	
硫酸ナトリウム	50
炭酸ナトリウム	40
香料	1
プロピレングリコール	8
化合物 3	1
【0048】実施例 15	* 下記処方に従って浴用剤を作成した。即ち、下記成分を秤取りニーダーで混練りし浴用剤を得た。
配合例 (浴用剤)	
硫酸ナトリウム	50
炭酸ナトリウム	40
香料	1
プロピレングリコール	8
化合物 4	1
【0049】実施例 16	50 配合例 (浴用剤)

29

30

下記処方に従って浴用剤を作成した。即ち、下記成分を* * 秤取りニーダーで混練りし浴用剤を得た。

硫酸ナトリウム	50
炭酸ナトリウム	40
香料	1
プロピレングリコール	8
化合物5	1

【0050】実施例17

配合例(浴用剤)

※下記処方に従って浴用剤を作成した。即ち、下記成分を

※ 秤取りニーダーで混練りし浴用剤を得た。

硫酸ナトリウム	50
炭酸ナトリウム	40
香料	1
プロピレングリコール	8
化合物6	1

【0051】実施例18

配合例(浴用剤)

★下記処方に従って浴用剤を作成した。即ち、下記成分を

★ 秤取りニーダーで混練りし浴用剤を得た。

硫酸ナトリウム	50
炭酸ナトリウム	40
香料	1
プロピレングリコール	8
化合物7	1

【0052】実施例19

配合例(浴用剤)

☆下記処方に従って浴用剤を作成した。即ち、下記成分を

☆ 秤取りニーダーで混練りし浴用剤を得た。

硫酸ナトリウム	50
炭酸ナトリウム	40
香料	1
プロピレングリコール	8
化合物8	1

【0053】実施例20

配合例(ヘアローション)

◆記成分を秤取り80℃で加熱溶解し冷却しヘアローションを得た。

下記処方に従ってヘアローションを作成した。即ち、下◆30

エタノール	60
プロピレングリコール	5
トウガラシチンキ	0.1
メントール	0.1
エチニルエストラジオール	0.1
化合物1	0.1
化合物2	0.1
水	34.5

【0054】実施例21

配合例(ヘアローション)

*記成分を秤取り80℃で加熱溶解し冷却しヘアローションを得た。

下記処方に従ってヘアローションを作成した。即ち、下*

エタノール	60
プロピレングリコール	5
トウガラシチンキ	0.1
メントール	0.1
エチニルエストラジオール	0.1
化合物3	0.1
化合物4	0.1
水	34.5

【0055】実施例22

50 配合例(ヘアローション)

下記処方に従ってヘアローションを作成した。即ち、下
記成分を秤取り80℃で加熱溶解し冷却しヘアローショ*

エタノール	60
プロピレングリコール	5
トウガラシチンキ	0.1
メントール	0.1
エチニルエストラジオール	0.1
化合物5	0.1
化合物6	0.1
水	34.5

【0056】実施例23

配合例（ヘアローション）

下記処方に従ってヘアローションを作成した。即ち、下※

エタノール	60
プロピレングリコール	5
トウガラシチンキ	0.1
メントール	0.1
エチニルエストラジオール	0.1
化合物7	0.1
化合物8	0.1
水	34.5

※記成分を秤取り80℃で加熱溶解し冷却しヘアローショ
ンを得た。

【0057】実施例24

配合例（ジュース）

下記処方に従ってジュースを作成した。即ち下記成分を★

オレンジの果汁	99
化合物1	1

★加熱溶解し、冷却し、缶に詰め、加熱滅菌しジュースを
得た。

【0058】実施例25

配合例（ジュース）

下記処方に従ってジュースを作成した。即ち下記成分を☆

オレンジの果汁	99
化合物2	1

☆加熱溶解し、冷却し、缶に詰め、加熱滅菌しジュースを
得た。

【0059】実施例26

配合例（ジュース）

下記処方に従ってジュースを作成した。即ち下記成分を◆

オレンジの果汁	99
化合物3	1

◆加熱溶解し、冷却し、缶に詰め、加熱滅菌しジュースを
得た。

【0060】実施例27

配合例（ジュース）

下記処方に従ってジュースを作成した。即ち下記成分を＊

オレンジの果汁	99
化合物4	1

＊加熱溶解し、冷却し、缶に詰め、加熱滅菌しジュースを
得た。

【0061】実施例28

配合例（ジュース）

下記処方に従ってジュースを作成した。即ち下記成分を※

オレンジの果汁	99
化合物5	1

※加熱溶解し、冷却し、缶に詰め、加熱滅菌しジュースを
得た。

【0062】実施例29配合例（キャンディー）下記処
方に従ってキャンディーを作成した。即ち下記成分をニ★

砂糖	60
水飴	39.5

★一ターに秤込み120℃で加熱混練りし成型しキャンデ
ィーを得た。

33

34

化合物 6

0.5

【0063】実施例 30

* 分をニーダーに秤込み 120℃で加熱混練りし成型しキャンディーを得た。

配合例 (キャンディー)

下記処方に従ってキャンディーを作成した。即ち下記成*

砂糖

60

水飴

39.5

化合物 7

0.5

【0064】実施例 31

* 分をニーダーに秤込み 120℃で加熱混練りし成型しキャンディーを得た。

配合例 (キャンディー)

下記処方に従ってキャンディーを作成した。即ち下記成※10

砂糖

60

水飴

39.5

化合物 8

0.5

【0065】

★血流量改善効果が期待できるので、皮膚外用剤、浴用剤及び飲食物に配合すると健康のために大変有益である。

【発明の効果】本発明のサポニン類は新規物質であり、★

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

A 61 K 31/70

A D A

35/78

A B N Q 8217-4C

C 07 H 15/256

Z